

## MANUFACTURE OF QUATERNARY AMMONIUM HYDROXIDE OF HIGH PURITY

Patent Number: JP60131985  
Publication date: 1985-07-13  
Inventor(s): TAKAHASHI YUUJI; others: 01  
Applicant(s):: SHOWA DENKO KK  
Requested Patent: ☐ JP60131985  
Application Number: JP19830238008 19831219  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C25B3/00 ; C07C87/30  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain quat. ammonium hydroxide almost free from impurities by dividing an electrolytic cell into cathode and anode chambers with a cation exchange membrane, feeding an aqueous soln. of quat. ammonium hydroxide to the anode chamber, and electrolyzing it.

**CONSTITUTION:** An electrolytic cell is divided into cathode and anode chambers with a cation exchange membrane. An aqueous soln. of quat. ammonium hydroxide represented by the formula (where each of R1-R4 is 1-10C alkyl, 1-10C hydroxyalkyl, 2-10C alkoxyalkyl, aryl or hydroxyaryl) is fed to the anode chamber. Water is fed to the cathode chamber, and the aqueous soln. is electrolyzed to obtain quat. ammonium hydroxide of high purity.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-131985

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月13日

C 25 B 3/00  
C 07 C 87/306686-4K  
7118-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 高純度第4級アンモニウム水酸化物の製造法

⑯ 特 願 昭58-238008

⑰ 出 願 昭58(1983)12月19日

⑱ 発 明 者 高 橋 侑 二 川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社化学品研究所内

⑲ 発 明 者 黒 住 忠 利 川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社化学品研究所内

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉑ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高純度第4級アンモニウム水酸化物の製造法

## 2. 特許請求の範囲

陽イオン交換膜によつて陽極室と陰極室に区画された電解槽を使用して、陰極室に一般式



(式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  および  $R_4$  は同一であつても異なつていてもよく、各々炭素数1~10のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、炭素数2~10のアルコキシアルキル基、またはアール基もしくはヒドロシアール基を要す。) で示される第4級アンモニウム水酸化物水溶液を供給し、陰極室に水を供給して電極間に直流電流を通電することにより陰極室から第4級アンモニウム水酸化物を得ることを特徴とする高純度第4級アンモニウム水酸化物の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、第4級アンモニウム水酸化物から高純度第4級アンモニウム水酸化物を製造する方法に関する。

第4級アンモニウム水酸化物は金属イオンを含まない強塩基性有機化合物として有用であり、弱酸の非水溶液滴定の塩基の標準液として分析に用いられ、塗料のビヒクルへの添加剤、シリカゾル、珪酸アルカリ等の結合剤への添加剤、更には特殊な洗浄剤及び現像液として電子工業におけるIC基板の製造等に広く用いられている。特に最近では後者のフォトリソスト用IC基板の現像液としての需要が増大しているが、この場合には純度の高い製品でなければ十分に目的を達することができない。ところが第4級アンモニウム塩水溶液を単に電解処理する従来の製造方法によれば原料由来のアルカリ金属、アルカリ土類金属、アニオン類等の不純物が製品の第4級アンモニウム水酸化物中に混入しており、このものを例えばポジタイプ感光性樹脂の現像剤および除去剤として

使用すると、不純物である解離した金属イオンが半導体素子の電気的特性を著しく損なう。

この原料由来の不純物のうち、アルカリ金属、アルカリ土類金属は原料の第4級アンモニウム塩の吟味および精製処理によつて、目的純度の第4級水酸化物が得られる程度まで減少させることが可能である。しかしながらアニオン類に関しては、上記の処置を行なうことができず、従つてアニオン類が陽極室から陰極室へ移動し、製品の第4級アンモニウム水酸化物中へ混入することは避けられない。

本発明者は高純度の第4級アンモニウム水酸化物を得る方法について鋭意研究の結果、陽イオン交換膜によつて陽極室と陰極室に区画された電解槽を用いて、陽極室に第4級アンモニウム水酸化物水溶液を供給し、陰極室に水を供給して両電極間に直流電流を通電することにより陰極室から高純度第4級アンモニウム水酸化物が得られることを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明においては、陽イオン交換膜としてスル

フォン酸基、カルボン酸基等の陽イオン交換基を有するステレンージビニルベンゼン共重合体膜およびブツ素樹脂膜等が使用される。

電極を構成する材料としては、陽極は第4級アンモニウム塩の電解により発生する酸素等に対して耐久性のある安定なものがよく、鉛、鉛合金、各種金属に白金族金属を被覆した電極を用いるのが適当である。また陰極用材料は陽極の場合ほど化学的安定性は要求されず、例えば鉄、ニッケル、コバルト、カーボンおよびこれらの合金で足りる。勿論、陽極用に挙げた白金族系被覆電極等を用いてもよい。

電解槽の陽極室に水溶液として供給される第4級アンモニウム水酸化物は、一般式



(式中、 $R_1, R_2, R_3$ および $R_4$ は同一であつても異なつていてもよく、各々炭素数1~10個の

アルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、炭素数2~10のアルコキシアルキル基、またはアール基もしくはヒドロキシアール基を表わす。)で示されるものである。

具体例としては式中の $R_1 \sim R_4$ が、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル基およびこれらのヒドロキシ誘導体；メトキシ、エトキシ、プロポキシまたはブトキシ基で置換されたメチル、エチル、プロピル、ブチルまたはペンチル基；フェニル、ベンジル、フェネチル基およびそれらの基中のベンゼン環がヒドロキシ基で置換された基を表わしている、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化トリメチルエタノールアンモニウム、水酸化トリメチルメトキシアニオン、水酸化ジメチルジメトキシアニオン、水酸化ジメチルジエタノールアンモニウム、水酸化メチルトリエタノールアンモニウム、水酸化テトラエタノールアンモニウム、水酸化ベンジルメチルジエタノールア

ニモニウム、水酸化フェニルトリメチルアンモニウム、水酸化フェニルトリエチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化ベンジルジメチルフェニルアンモニウム等がある。

これらの第4級アンモニウム水酸化物は、3~50重量%の濃度で用いられる。3重量%未満では液電気抵抗の増加が認められ、50重量%以上では液粘度の増加が電解上で問題となつてくる。

また、電解反応においては液温を50℃以下に保つようにすべきである。50℃以上になると陽極液の腐食性が上昇し、また陰極液では目的物が分解し、アンモニア臭のある煙を発生するので好ましくない。

また前記陰極室には水を供給して電解反応を開始するが、通電当初より電解電圧を低下させるために少量の目的生成物である第4級アンモニウム水酸化物を予め添加しておくことが好ましい。

電解に際しては電流密度1~100 A/dm<sup>2</sup>、好ましくは10~50 A/dm<sup>2</sup>の条件で直流電圧を印加する。このような電解条件によつて陰極室か

ら原料由来のアルカリ金属、アルカリ土類金属、アニオン等の不純物の混入量の極めて少ない高純度の第4級アンモニウム水酸化物を得ることができる。

次に実施例により本発明を説明する。

#### 実施例 1

イオン交換膜として、Nafion 901 (デュポン社製、フッ素樹脂系陽イオン交換膜)を使用し、電解槽を陽極室と陰極室に区画し、陽極として白金被覆極、陰極としてニッケル板を用い、陽極室に水酸化テトラメチルアンモニウムの20.5重量%水溶液、陰極室に水酸化テトラメチルアンモニウムの0.5重量%水溶液を供給し、液温30℃、 $20\text{ A/dm}^2$ の条件で直流電圧を印加して電解を行ったところ、電解電圧6.8～12V、電流効率88%にて陰極室から水酸化テトラメチルアンモニウムの19.8重量%水溶液が得られた。電解前および電解後のテトラメチルアンモニウム水酸化物水溶液の含有金属量および含有塩素イオン、硫酸イオン量は以下のとおりであつた。

	電解前	電解後
Na	0.050mg/l	0.050mg/l
K	0.050	0.040
Ca	<0.01	<0.01
Mg	<0.005	<0.005
Fe	0.01	<0.01
Cu	<0.01	<0.01
Pb	0.001	0.001
Zn	0.001	0.001
Cl	80	0.6
SO <sub>4</sub>	0.5	<0.1

代理人 弁理士 (8107) 佐々木 清 隆  
(ほか3名)

